

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-011991

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 4/62  
H01M 4/66  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-178842

(22)Date of filing : 25.06.1998

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

(72)Inventor : HARA KENJI  
TAKATSUKA YUICHI

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high rate discharge characteristic and cycle life characteristic by interposing a layer formed by a binder and a carbon material on the surface of a collector used in positive pole or negative pole, and providing an active material layer for positive pole or an active material layer for a negative pole on the layer.

SOLUTION: An organic electrolyte secondary battery has a positive pole taking lithium composite oxide as an active material and a negative pole taking carbon material as an active material. It is desirable that a binder use polyvinylidene fluoride(PVdF) and the carbon material uses acethylene black or carbon powder. PVdF and acethylene black are mixed at a mixing weight ratio of 30:70, N-methyl-2 pyrrolidone(NMP) as a dispersing solvent is added, and the materials are kneaded and dispersed to be slurry in form. The slurry is applied to both sides of an aluminum foil and both sides of a copper foil at 1 g/m<sup>2</sup>, and dried to make a collector for positive pole and a collector for negative pole. Active materials for the positive pole and the negative pole are applied to make an electrode and a battery.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] abandonment  
[Date of final disposal for application] 23.05.2003  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-11991

(P2000-11991A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 0 3
	4/58	4/58	5 H 0 1 4
	4/62	4/62	Z 5 H 0 1 7
	4/66	4/66	A 5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-178842

(22) 出願日 平成10年6月25日 (1998. 6. 25)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 原 賢二  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 高塚 祐一  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

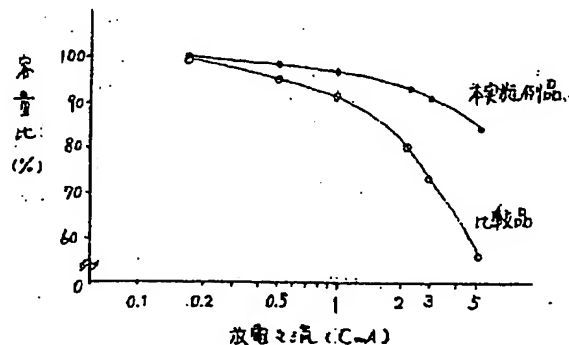
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムマンガ複合酸化物を正極に用いた有機電解液二次電池の充放電サイクル寿命特性、高率放電特性及び出力特性を向上させる。

【解決手段】 正極あるいは負極の集電体の表面に、炭素材からなる層が存在し、この層の上に正極活物質層又は負極活物質層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、炭素材を活物質とする負極を有する有機電解液二次電池において、前記正極あるいは負極に用いられている集電体の表面に、結着剤と炭素材とからなる層が存在し、この層の上に正極用活物質層あるいは負極用活物質層が設けられていることを特徴とする有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電解液二次電池の高率放電特性及びサイクル寿命特性の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】携帯用電話機、コードレス電話、ビデオカメラなどの映像機器、パソコンなどの事務用機器、家電機器、電気自動車などの主電源あるいはバックアップ用電源として、長時間使用できるリチウム二次電池が強く要求されている。なお、これらのリチウム二次電池に使用されている正極活物質としては、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などが用いられており、その中でも資源的に豊富で安価なマンガンを主原料としたリチウムマンガン複合酸化物が注目をされている。

【0003】一般に、負極活物質として用いる炭素材料は、リチウムを放出した状態、すなわち放電状態のものをを用いて電池を組立てる。従って、正極も放電状態の活物質、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （マンガン酸リチウム）、 $\text{LiCoO}_2$ （コバルト酸リチウム）及び $\text{LiNiO}_2$ （ニッケル酸リチウム）等が用いられる。そして、初充電をすることによって充電、放電ができるリチウム二次電池となる。

【0004】リチウム二次電池において、正極活物質としてリチウム複合金属酸化物、負極活物質として炭素材料の粉末及び結着剤とを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させてスラリー状とし、それを集電体である金属箔の両面に塗布、溶剤を乾燥した後、ローラプレス機にて圧縮成形して正極板及び負極板を得る。なお、結着剤としては、主にポリフッ化ビニリデン（PVdF）が使用されている。しかしながら、ポリフッ化ビニリデンを結着剤として使用した場合には、集電体と正極合剤層または集電体と負極合剤層との密着力が悪いという問題点や、正極合剤層または負極合剤層における結着力が弱いという問題点がある。また、分散剤であるNMPを乾燥・除去する際、比重の小さい導電剤や結着剤はNMPの気化・蒸発に伴って電極表面に浮遊する。そして、集電体近傍に存在する導電剤の濃度が小さくなることも集電体と合剤層との密着強度が低下する原因の一つである。その結果、極板の裁断工程や捲回工程等の製造工程時において、正極合剤層または負極合剤層の一

部が集電体から剥離・脱落し、微少短絡や電池容量ばらつきの原因となる。また、充放電によって、正極のリチウム複合金属酸化物や負極の炭素材料は膨張・収縮するため、正極及び負極の合剤層が集電体から剥離・脱落し、電池の内部抵抗が増加して高率放電特性が低下するなどの問題点があった。

【0005】集電体と合剤層との密着強度を改善する目的として、バインダとしてフッ化ビニリデンを主成分とする単量体と不飽和二塩基性モノエステルとの共重合体が提案されている。しかしながら、この結着剤を用いると正極及び負極の合剤層と集電体との密着強度は向上するものの、高電圧下での異常な温度上昇により、バインダが分解してフッ化水素が発生し、負極板表面のリチウム層間化合物（GIC）や析出した金属リチウムと反応して異常発熱して、電池が破裂・爆発する恐れがある。フッ素樹脂以外の結着剤として、アクリルゴム、スチレン・ブタジエンゴム等の合成ゴムやエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。しかし、これらの樹脂は電解液に溶解したり、膨潤したりするため、集電体と合剤層及び合剤層内部の密着性を長期間維持できないという問題点がある。また、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を用いる場合には、これらの樹脂を硬化させるために180℃以上の温度まで加熱する必要がある、加熱が不十分な場合には硬化不足となり、耐電解液性が著しく低下する。スチレンブタジエンゴム等のジエン系合成ゴムは耐電解液性を有するものの、活物質粒子との均一な分散が非常に困難なためセルロースや界面活性剤等の添加が必要であり、これらを添加すると電解液に溶解して電池の充放電効率を低下させるという問題点がある。

【0006】さらに、集電体と合剤層との界面での密着が不十分であると、集電体と合剤層界面で一部が剥離し、その結果集電体と合剤層との接触面に電流が集中する。負極の場合、剥離した部分には金属リチウムが容易に析出する。電極がこのような状態になると、電池の熱的安定性に欠け、場合によっては電池機能を失うのみに止まらず、電池が破裂・爆発に至るといった問題点がある。

【0007】電気自動車用または大形の電力貯蔵用の電池では、非常に多くの電池（セル）を直列または並列に接続して使用するため、個々の電池は高い信頼性が求められる。なお、リチウム複合金属酸化物のなかで $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は熱的に非常に安定であることから、これら大形のリチウム二次電池の原材料として注目されている。さらにマンガンの資源量も豊富で、安価であるという特長がある。しかしながら、活物質の能力が $\text{LiCoO}_2$ の約70%、 $\text{LiNiO}_2$ の約50%と低く、充放電サイクル特性が悪いという問題点がある。さらに、集電体と活物質合剤層との密着強度が小さいため、充放電での活物質合剤層の膨張・収縮に追従できず、この界面で剥離が生じ電子伝導性が低下し、充放電サイクル寿命特性の

低下が著しいという問題点もある。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、正極活物質にリチウム複合酸化物を用い、高率放電特性が良好であり、サイクル寿命に優れた有機電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする手段】上記した課題を解決するために、本発明ではリチウム複合酸化物を活物質とする正極と、炭素材を活物質とする負極を有する有機電解液二次電池において、前記正極あるいは負極に用いられている集電体の表面に、結着剤と炭素材とからなる層が存在し、この層の上に正極用活物質層あるいは負極用活物質層が設けられていることを特徴としている。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について以下に述べる。

##### 1. 正極

本実施例では、 $\text{Li}_{1.107}\text{Mn}_{1.893}\text{O}_4$ という組成のリチウムマンガン複合酸化物を用いた。前記した、平均粒径 $15\mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物、黒鉛（平均粒径約 $0.5\mu\text{m}$ ）、炭素繊維（平均繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 $10\sim 20\mu\text{m}$ ；昭和電工（株）製気相成長炭素繊維（VGCF））及びPVdFを80：6：4：10の配合で十分混合し、そこへ分散溶媒となるNMPを適量加え、十分に混練して分散させてスラリーにする。このスラリーを厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布する。なお、集電体として後述するようにアルミニウム箔をそのまま用いたものと、アルミニウム箔の表面にあらかじめ表面に炭素粉末とPVdFの混合物を塗着した2種類を用いて電池を作製して比較した。これらの集電体にスラリー状の活物質を塗着した電極は、溶剤を乾燥した後、ローラプレス機にて圧延して、 $50\text{mm}$ 幅で長さが $450\text{mm}$ に切断して短細状の正極を作製した。なお、正極活物質層は集電体の片面に約 $250\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、その密度は $2.6\sim 2.7\text{g}/\text{cm}^3$ である。

##### 【0011】2. 負極

リチウムイオンを挿入、脱挿入ができる平均粒径 $20\mu\text{m}$ の非晶質炭素粉末とPVdFを重量比で90：10となるように混合し、分散溶媒であるNMPを適量加えて十分に混練、分散させてスラリー状にする。このスラリーをロールtoロールの転写により厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布する。なお、集電体として前記したアルミニウム箔をそのまま用いたものと、アルミニウム箔の表面にあらかじめ表面に炭素粉末とPVdFの混合物を塗着したものの2種類を用いた。スラリー状の活物質を塗着した電極は、溶剤を乾燥した後、ローラプレス機にて圧延し、 $50\text{mm}$ 幅で長さが $500\text{mm}$ に切断して短冊状の負極を作製した。なお、負極活物質層の密度は約

$1.0\text{g}/\text{cm}^3$ である。

#### 【0012】3. 電池

上記した方法で作製した正極と負極とを厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅 $58\text{mm}$ のポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを介して捲回し、スパイラル状の捲回群を作製する。この捲回群を電池缶に挿入し、予め負極集電体の銅箔に溶接しておいたニッケルタブ端子を電池缶底に溶接する。正極活物質層と負極活物質層とセパレータの断面積の和は $2.00\sim 2.10\text{cm}^2$ とした。 $2.10\text{cm}^2$ を超えると、捲回体の直径が負極缶の内径よりも大きくなって捲回体が負極缶に挿入できない。一方、 $2.00\text{cm}^2$ 未満であれば逆に捲回体の直径が負極缶6の内径よりも小さくなって、電池としての容量が十分得られないからである。断面積の調整は正極活物質量を固定し、負極、セパレータのそれぞれの長さを調整して断面積を一定とした。このとき、負極の長さは正極の長さより $5\text{cm}$ 長くし、セパレータの長さは更に $5\text{cm}$ 長くした。

【0013】炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルの混合溶媒を用い、その混合比は体積にして30：50：20とした。この混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol}/\text{l}$ の濃度で溶解した電解液を電池に $5\text{ml}$ 注入した。正極タブ端子の一方は予め正極集電体に溶接しておき、他方を正極キャップに溶接する。正極キャップを負極缶上部に配置し、ガスケットを介して負極缶上部をかしめて電池を密閉し、直径 $18\text{mm}$ 、高さ $65\text{mm}$ の円筒型電池を作製した。正極キャップ内には、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構（圧力スイッチ）と前記電流遮断機構が作動する圧力よりも高い圧力に応じて開放作動する弁機構が組み込まれている。本実施例では作動圧は $9\text{kgf}/\text{cm}^2$ の電流遮断機構と、作動圧 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ の弁機構を用いた。

【0014】4. 初期充放電試験及びサイクル試験  
作製した電池を $25^\circ\text{C}$ にて24時間放置した後、初期の充放電試験をして放電容量を確認した。すなわち、充電電圧 $4.2\text{V}$ （ただし、制限電流 $430\text{mA}$ ）で4時間充電した後、放電電流 $280\text{mA}$ （ただし、放電終止電圧 $2.7\text{V}$ ）の条件下で放電した。

【0015】初期の充放電試験をした電池の一部は、サイクル寿命試験をした。すなわち、周囲温度が $50^\circ\text{C}$ にて充電電圧 $4.2\text{V}$ （ただし、制限電流 $430\text{mA}$ ）で4時間充電した後、放電電流 $280\text{mA}$ （放電終止電圧 $2.7\text{V}$ ）の条件下で充放電を繰り返した。寿命の判定は初期の放電容量の70%未満に至った時とした。

【0016】初期の充放電試験をした電池の一部は、放電電流値と放電容量の関係を測定した。すなわち、周囲温度が $50^\circ\text{C}$ にて充電電圧 $4.2\text{V}$ （ただし、制限電流 $430\text{mA}$ ）で4時間充電した後、放電電流を $280\text{mA}\sim 4300\text{mA}$ として放電容量を測定した。

#### 【0017】

【実施例】以下に本発明を実施した例に従って説明す

る。

【0018】（実施例）ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とアセチレンブラックを30：70の配合重量で十分混合し、そこへ分散溶媒となるNMPを適量加え、十分に混練して分散させ、スラリー状にする。このスラリーをグラビアロールを用いて厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔両面に1g/m<sup>2</sup>塗布、乾燥して正極用集電体を作製した。ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とアセチレンブラックを30：70の配合重量で十分混合し、そこへ分散溶媒となるNMPを適量加え、十分に混練して分散させ、スラリー状にする。このスラリーをグラビアロールを用いて厚さ10 $\mu$ mの銅箔両面に1g/m<sup>2</sup>塗布、乾燥して負極集電体を作製した。本発明は、正極用及び負極用の集電体の表面に、ポリフッ化ビニリデンとアセチレンブラックの混合物を塗着した後、前記した手段で正極用及び負極用の活物質を塗着して電極及び電池を作製したものである。

【0019】（比較例）本発明の効果を確認するために、アルミニウム箔あるいは銅箔を集電体として用いて正極及び負極を作製した。その他の電極及び電池の作製条件は、前記したものである。

【0020】上記した2種類の電池について、図1に放電電流と容量の関係、図2にサイクル寿命特性の関係を示す。図1、2に示すように、集電体の表面に導電剤と結着剤との層を設けることによって、高率放電特性が向

上し、かつ50℃でのサイクル寿命特性も大幅に向上している。この理由は、本発明により集電性が向上したためと考えられる。導電剤と結着剤との層は今回1g/m<sup>2</sup>としたが、好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>が良いことがわかった。

【0021】なお、実施例としては正極活物質としてマンガン酸リチウムを用いたが、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物であればよく、特にリチウム含有遷移金属酸化物が望ましい。遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、W、Cuから選ばれる少なくとも1種類が使用できる。一方、負極活物質は非晶質炭素粉末を用いたが、ピッチコークス、石油コークス、黒鉛、炭素繊維、活性炭等もしくはこれらの混合物でも同様の効果が得られる。また、導電剤と結着剤の分散溶液に結着剤の架橋剤を添加して、熱硬化させることにより、更に集電体と合剤層との密着強度を向上できる。

【0022】

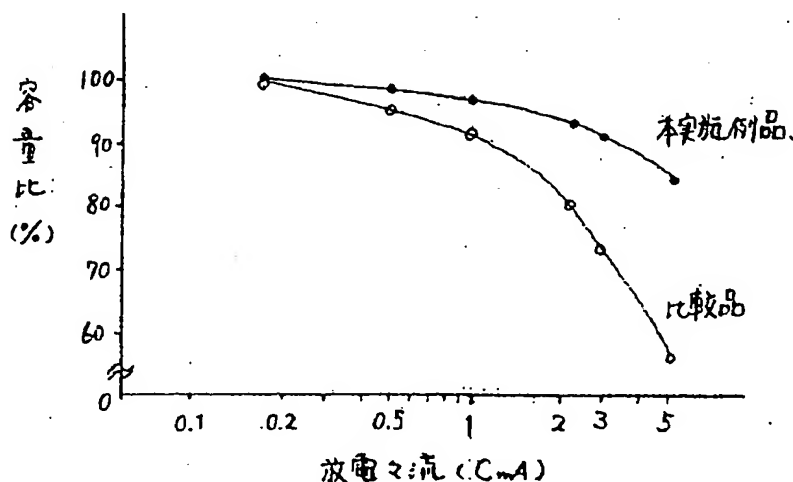
【発明の効果】本発明は正極あるいは負極に用いる集電体の表面に炭素材からなる層が存在することにより、高率放電特性及びサイクル寿命特性の向上した優れた有機電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

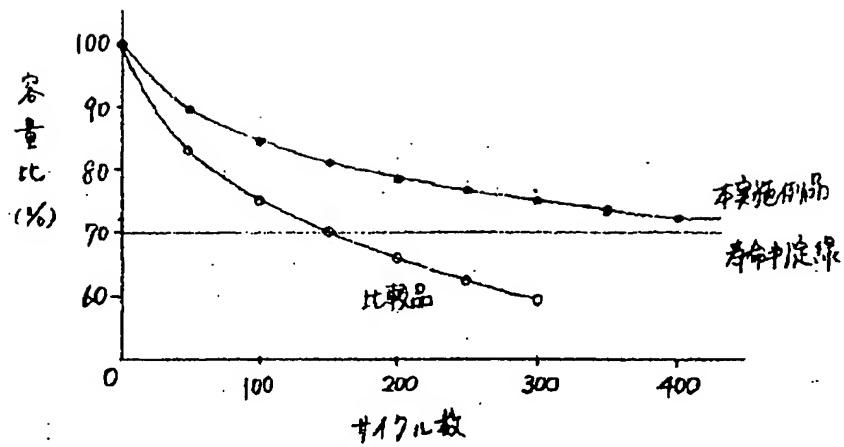
【図1】放電電流と容量の関係

【図2】サイクル寿命特性の関係

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 BB04 BB05 BB11  
 BB15 BC02 BC04 BC05  
 5H014 AA04 CC01 EE02 EE05 EE08  
 EE10  
 5H017 AA03 CC01 DD05 DD06 EE05  
 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM03  
 AM05 BJ02 BJ14 DJ04 DJ08  
 EJ04 EJ12